

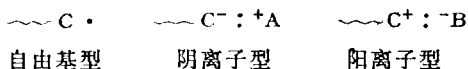
催化聚合是石油化工最终产品的重要生产过程。通过聚合生产出的产品——纤维、橡胶和塑料等聚合物（通称三大合成）全世界每年的产量达数千万吨，由此可以想象催化聚合在石油化工中占着如何重要的地位。

合成聚合物按其反应的不同机理，大体可以分为缩聚型聚合物和加聚型聚合物。前者主要作为纤维和塑料，后者主要作为塑料和橡胶。催化水合已在第五章介绍过，本讲介绍催化聚合。

很多不饱和烃易于发生聚合反应：



式中反应物M（或称单体）转化成高分子烃的混合物（或称聚合物）。当M和催化剤性质以及聚合条件改变时， n 值（聚合度）在2—几百万之间变化。分子量的增加，引起物理性质变化。气态或液态单体可转化成高沸点液体聚合物或固体聚合物。例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、顺丁橡胶、异戊二烯橡胶、乙丙橡胶、聚四氟乙烯等。它们的单体都含有不饱和键，最常见的是双键和共轭双键。聚合反应有强烈的连锁反应特性，都经过聚合链的引发，增长，转移和终止等步骤，最后生成稳定的高分子。增长链的性质，取决于所使用的引发剂。根据增长链端原子是带一个未成对电子、一个负电荷或一个正电荷，人们通常称这些活性中间物的类型相应为自由基型，阴离子型和阳离子型，如下式所示：



另外，还有一种特殊的类型，链的增长是单体先与催

石油化工的催化反应 与催化剂(XV)

第九章 α -烯烃配位聚合 的催化作用和反应动力学

陈 德 安

（厦门大学化学系）

化剂的过渡金属发生 $\sigma\pi$ 配位络合继而发生重排——插入反应，形成聚合物链，后者通过一个 σ 键接在过渡金属上。这种过渡金属-聚合物键是极化的，在聚合物链端的碳原子上带负电荷。因此水这种类型的聚合为阴离子配位聚合，或者称为Ziegler型聚合。

1953年西德Ziegler发现 $TiCl_4$ 和 $Al(C_2H_5)_3$ 配合起来的催化剂，可以使乙烯在常压下聚合形成无支链的线型高分子聚合物。意大利Natta得到Ziegler发现的情报后，立即用这种催化剂进行丙烯，丁烯-1，苯乙烯等的聚合试验。于1954年发现，如将Ziegler催化剂中的 $TiCl_4$ 改用结晶的 $TiCl_3$ ，与 AlR_3 一起，用于丙烯聚合，就可以制得高分子量、高结晶度、高熔点的聚合物，由此他首次确立了“有规立构聚合”的概念。Ziegler和Natta的研究工作，不仅开拓了有规立构聚合的新时代，而且扩展了过渡金属络合物催化剂和催化作用的新领域，无论在实践上和理论上都有重大的贡献。1963年他们二人共同荣获了诺贝尔化学奖。Natta把这种类型的聚合称为阴离子配位聚合。通常人们也把这一类型的催化剂和催化聚合冠以发明者的名字，叫做齐-纳(Ziegler-Natta)型催化剂和齐-纳聚合。

齐-纳型聚合和上述三种类型聚合相比起来是较为重要的，我们要着重加以介绍。迄今，世界各国对这种催化剂已进行了极广泛的研究，应用范围不断扩展，技术不断革新，认识逐步深化。但是最近十年来，以Solvay公司为首开发了高活性聚乙烯催化剂的新工艺，对齐-纳型催化剂又暴发研究热潮，至今方兴未艾。由于内容广泛，我们将只介绍 α -烯烃在齐-纳型催化剂上聚合的一些主要问题，例如催化剂及其

选择原理, 催化剂的发展, 立体定向聚合机理, 以及聚合反应动力学等, 有关齐-纳聚合作用有不少评论和专著可供参阅^[1-7]。

一、齐-纳催化剂^[8]

常规 Ziegler 型催化剂的典型组分是 $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (或 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$), 有规立构的催化剂使用紫色晶体 TiCl_3 代替 TiCl_4 。目前使用的催化剂成份比较复杂, 而且往往加入各种添加剂和调节剂。近十年来出现的高效催化剂又增加了各种载体, 成分更加复

杂。尽管齐-纳催化剂是多种多样的, 但本质上它是由过渡金属化合物与有机金属化合物所组成的络合催化剂。前者称主催化剂, 后者称辅催化剂。在这一节我们着重讨论催化剂各组分选取和制备的一般考虑、影响催化性能的因素以及络合催化剂生成机理。

1. 主催化剂:

齐-纳型催化剂中的主催化剂属于周期表第 IV—VIII 族的过渡金属化合物。某些有催化活性的过渡金属性质见表 1。

Natta 指出^[9], 对于聚合催化最有效的过渡金属

表 1 某些有催化活性的过渡金属的性质

过渡金属	功 函 (eV)	电 离 能 (eV)			电 负 性 (Pauling 标度)	原子的电子结构
		I	II	III		
Ti	3.9	6.8	13.6	27.6	1.6	$3d^2 4s^2$
V	3.8	6.7	14.1	26.5	1.4(+3)	$3d^3 4s^2$
Cr	3.7	6.7	16.7	32	1.6(+3)	$3d^5 4s^1$
Mn	3.8	7.4	15.6	34	1.4(+2)	$3d^5 4s^2$
Fe	4.7	7.8	16.5	30	1.7(+2)	$3d^6 4s^2$
Ni	5.0	7.6	18.2	36	1.8	$3d^8 4s^2$
Zr	3.7	6.9	14	24.1	1.5	$4d^2 5s^2$
Mo	4.1	7.1		(27)	1.6(+4)	$4d^5 5s^1$
W	4.5	7.9		(24)	1.6(+4)	$5d^4 6s^2$

是那些最容易失去电子的元素, 这些过渡金属的功函都小于 4eV, 第一电离势小于 7eV。Pauling 标度的电负性小于 1.7, 例如 Ti、V、Cr、Zr 等化合物。过渡金属原子上的不同取代基对催化活性及定向性也有很大的影响, 而以上述金属的卤化物为最适宜, 例如 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiCl_3 、 VCl_3 、 ZrCl_4 等。活性质点则以低价态存在。在较高价态, 例如 TiCl_4 和 VOCl_3 , 在烷基卤化物或水存在下, 其行为象 Lewis 酸, 但在较低价态, 例如 TiCl_2 和 VCl_2 , 它们可以和金属烷基物反应得到阴离子型催化剂。这些金属都有不完全填充的 d 壳层结构。Carrick^[10] 解释好的过渡金属须要低价态是考虑到金属与烯烃之间的 π 型键合, 包括由烯的 π 电子送给金属的空 d 轨道 (或杂化轨道), 同时金属的充满 d 轨道电子又回授给烯的反键 π 轨道。由于这两个因素, 要求过渡金属有适当填充的 d 轨道。实验表明, 具有大量 d 电子的氧化态的金属 (主要是第 VIII 族金属) 为基础的催化剂, 对于二烯的聚合有活性, 对于烯类没有活性。而具有少数 d 电子的 IV、V 或 VI 族的氧化态的金属为基础的催化剂, 都能使烯类和二烯类

聚合。而且所有能使丙烯聚合的催化剂体系都能使乙烯聚合, 但反之就不然了^[11]。

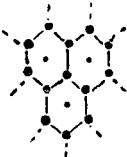
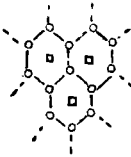
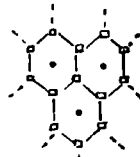
迄今为止, 全同立构的聚丙烯只能由异相催化体系获得。该催化剂是由层状晶体的 TiCl_3 和金属烷基物所组成。主催化剂的晶体结构对催化体系的性能特别是定向性能有显著影响。Natta 等人^[12] 用 X-光衍射法详细研究了 TiCl_3 的晶体结构, 确定了四种不同晶体变体的晶格参数 (见表 2) 和晶体中原子的排列方式 (见图 1)。

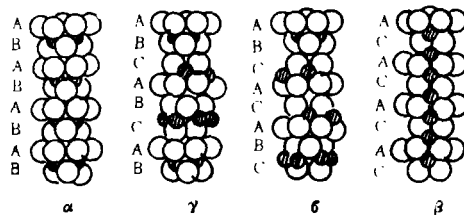
Arlman^[13] 描述了各种晶体变体的表面结构及其缺陷 (见表 3)。除表 3 中所列 α 、 β 、 γ 型外, 还有一种 δ 型, 它是由 α 或 γ 型经长时间研磨而得, 或者由 α 型加 AlCl_3 研磨而得, 所以 δ 型的晶体结构是 α 型和 γ 型的混合。但是加 AlCl_3 研磨的都含有固溶体 AlCl_3 。 α 、 γ 、 δ 型都是紫色, 而 β 型是棕色。 TiCl_2 , α 、 γ 及 δ 型 TiCl_3 都是层状结构。它们之间的差别主要是 Cl 离子层的堆砌方式不同。在 α - TiCl_3 晶体中, Cl 离子以六方密堆砌排列, Ti 离子处于 Cl 离子的八面体间隙, 也是层状分布。每两层 Cl 重复一层 Ti, 垂直于三次轴方向。

表 2 TiCl_3 各种变体的晶格参数

变体名称	$\alpha\text{-TiCl}_3$	$\beta\text{-TiCl}_3$	$\gamma\text{-TiCl}_3$
空间群	$R\bar{3}$	$P6_3/mcm$	$P3_1/2$
晶格参数	$a=b=6.12$ $c=17.50$ $\gamma=120^\circ$	$a=b=6.27$ $c=5.82$ $\gamma=120^\circ$	$a=b=6.14$ $c=17.4$ $\gamma=120^\circ$
单胞中分子数	6	2	6
Ti-Cl 距离 (Å)	2.45	2.45	2.45
Ti-Ti 距离 (Å)	3.54	2.91	3.54

表 3 TiCl_3 各种变体的晶体结构中离子的排列

变体名称	TiCl_2	$\alpha\text{-TiCl}_3$	$\beta\text{-TiCl}_3$	$\gamma\text{-TiCl}_3$
堆砌方式	六方	六方	六方	立方
Cl 的紧密堆砌方式	(ABABAB)	(ABABAB)	(ACACAC)	(ABCA BC)
在 Ti 层中 Ti 离子的堆砌特点				同 $\alpha\text{-TiCl}_3$
八面体间隙被 Ti 离子占有的分数	全部占有	2/3	1/3	2/3
沿 C 轴各层的排列	<div> <div>—</div> <div>• • •</div> <div>□ □ □</div> <div>• • •</div> <div>□ □ □</div> <div>• • •</div> <div>□ □ □</div> <div>• • •</div> <div>□ □ □</div> <div>• • •</div> </div>	<div> <div>—</div> <div>• • □</div> <div>□ □ □</div> <div>□ • •</div> <div>□ □ □</div> <div>• □ •</div> <div>□ □ □</div> <div>• □ •</div> <div>□ □ □</div> <div>• • □</div> </div>	<div> <div>—</div> <div>• □ □</div> <div>• □ □</div> <div>• □ □</div> <div>• □ □</div> <div>• □ □</div> <div>• □ □</div> <div>• □ □</div> <div>• □ □</div> <div>• □ □</div> </div>	<div> <div>—</div> <div>• • □</div> <div>□ □ □</div> <div>□ • •</div> <div>□ □ □</div> <div>• □ •</div> <div>□ □ □</div> <div>• □ •</div> <div>□ □ □</div> <div>• • □</div> </div>
— Cl 层	A B A B A B A B A B A B	A B A B A B A B A B A B	A C A C A C A C A C A C A C	A B C A B C A B C A B C A B C
• 八面体间隙中的 Ti 离子				
□ 未占的八面体间隙				

图 1 TiCl_3 四种变体的晶体结构

ν - TiCl_3 的Cl离子则以立方密堆砌排列,也是两层Cl重复一层Ti。而 β - TiCl_3 则是纤维状结构,晶体中Cl层和Ti层相间分布。

TiCl_3 晶体一般是由 TiCl_4 还原而得。不同的还原方法得到不同的变体。典型的制备方法摘要如下:

- α - TiCl_3 : 1. TiCl_4 在高温用 H_2 还原;
2. TiCl_4 在高温用Ti、Al等金属还原;
3. β - TiCl_3 在真空中加热处理。

- γ - TiCl_3 : 1. 在惰性气氛中,于250—300℃加热 β - TiCl_3 ;

2. $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3$ 在无溶剂下分解;
3. TiCl_4 在170℃用 AlR_3 还原。

- β - TiCl_3 : 1. 在100℃以下等克分子的 TiCl_4 + AlR_3 (或 AlR_2X) 反应;
2. TiCl_4 于 H_2 中放电还原;
3. 于烃类溶剂中分解 $\text{TiCl}_3 \cdot \text{CH}_3$ 。

- σ - TiCl_3 : 1. 长时间研磨 α 或 γ - TiCl_3 ;
2. 研磨 α - TiCl_3 + AlCl_3 。

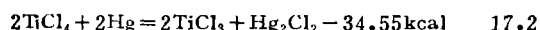
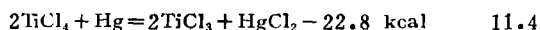
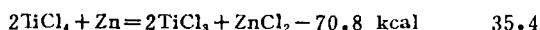
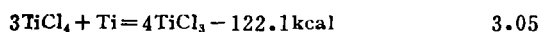
此外,紫色 TiCl_3 也可用金属锑、硅、镁等还原 TiCl_4 而得。工业上大多用 H_2 、Al为还原剂。目前国外大都采用Al还原法制得的经研磨活化的AA型 TiCl_3 ,但也有采用烷基铝还原法^[6]。

石野俊夫等对 TiCl_4 还原为 TiCl_3 所用的各种还原剂进行了研究,并根据所得结果讨论了还原机理^[14],比较了下列各种还原反应的反应热,得出克分子 TiCl_4 还原反应热(ΔH)和反应温度(T)之间存在指数关系:

$$\Delta H = 0.024 \log T - 42.2$$

认为 T 表示得到最好得量的反应温度。

$$\Delta H (\text{kcal/mol. TiCl}_3)$$



制备方法条件影响 TiCl_3 的分散度,其比表面可由3—5米²/克变到近100米²/克,甚至达500米²/克。 TiCl_3 的晶格类型,比表面、缺陷度、结晶度、颗粒度以及颗粒形状对产品性质影响很大。表4列出某些过渡金属化合物对于聚丙烯结晶度的影响。

由表4可见,定向度以紫色 TiCl_3 (α 、 γ 、 δ 型)为最好,棕色的 β - TiCl_3 活性高,但定向性差。任何倾向

表4 过渡金属化合物对聚丙烯结晶度的影响^[15-17]

过渡金属化合物	结晶度* (%)
TiCl_2	86
α, γ, δ - TiCl_3	80—95
β - TiCl_3	40—50
TiBr_3	44
TiI_3	10
VCl_3	73
ZrCl_3	55
CrCl_3	36
TiCl_4	35—45
TiBr_4	30
TiF_4	25
TiI_4	35
ZrCl_4	51
VCl_4	48
MoCl_4	50
VOCl_3	32
$\text{TiCl}_2(\text{OR})_2$	35 ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$)
$\text{TiCl}(\text{OR})_3$	10
$\text{Ti}(\text{OR})_4$	~0
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	0—10
$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4/\text{CoCl}_2$	35—45

* 结晶度以沸腾庚烷不溶物百分率表示。

于增加催化剂的溶解度,例如存在亲液基团(Lyophilic group)或引起它离解的因素,都将减小聚合物的等规度。例如可溶性的钛酯定向度很差,但如把它沉积在结晶的载体上,例如 CoCl_2 ,则可得到一定程度的结晶聚合物。

2. 辅催化剂 (co-catalysts)

齐-纳型催化剂中的辅催化剂属于周期表第I—III族的金属有机化合物。作为辅催化剂的金属性质见表5。一般说,离子半径小的,原子电负性小于1.5,功函小于4 eV的金属,如Be、Al等的金属有机化合物是最有效的辅催化剂。常用的是这些金属的烷基物或烷基卤化物,例如 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 、 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ 等。某些金属有机化合物对聚丙烯的结晶度的影响见表6。

Северова 研究烷基铝结构对 α -烯烃聚合的影响,发现活性有如下顺序^[15a]:

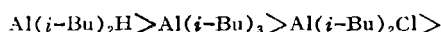
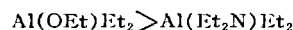
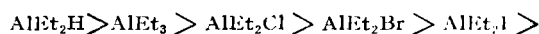
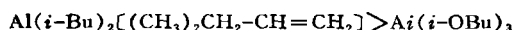


表 5 I—Ⅲ族某些金属的性质

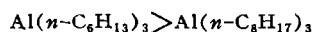
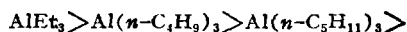
金 属	电 负 性 (Pauling标准)	原子半径 (Å)	离子半径 (Å)
Li	1.0	1.33	0.68
Na	0.9	1.57	0.97
K	0.8	2.03	1.33
Rb	0.8	2.16	1.47
Cs	0.7	2.35	1.67
Be	1.5	0.90	0.35
Mg	1.2	1.36	0.66
Zn	1.5	1.31	0.74
Ca	1.0	1.74	0.99
Ba	0.9	1.98	1.34
B	2.0	0.88	0.23
A	1.5	1.26	0.51

表 6 某些金属有机化合物对聚丙烯结晶度的影响
(紫色TiCl₃, 70℃) ^(15b, 18)

金属有机化合物	沸腾庚烷不溶物 (%)
AlEt ₃	80—85
AlEt ₂ Cl	91—94
AlEt ₂ Br	94—96
AlEt ₂ I	96—98
AlEtCl ₂ + NBu ₄ I	98
(Ph ₃ N) ₃ Al	52
[(C ₅ H ₅) ₂ TiAlEt ₂] ₂	96.7
BeEt ₂	93—95
MgEt ₂	78—85
ZnEt ₂	30—40



金属有机化合物上的非金属基团对定向度有显著影响, 定向度随着烷基碳原子数的减少和卤原子数的增加而增加。对 $\alpha\text{-TiCl}_3$, 辅催化剂的定向度有如下顺序:



辅催化剂的作用主要在于使主催化剂还原和烷基化, 同时与主催化剂络合构成络合型催化剂, 这对均相催化体系稳定化尤其必要。烷基铝还有引起聚合物链的转移和净化溶剂的作用。

乙烯聚合使用的催化剂, 一般是在烃类溶剂中TiCl₄和AlR₃按一定比例混合而成。此时TiCl₄发生烷基化作用, 并还原为TiCl₃析出棕色沉淀。而丙烯聚合所用催化剂(TiCl₃+AlR₃), 晶体TiCl₃表面也发生烷基化作用。催化剂中钛的价态, 主要取决于Al/Ti比和烷基铝的还原能力。实验表明, 烷基铝的还原能

力有如下顺序:



R₂AlCl一般只能将Ti⁴⁺还原到Ti³⁺, 而R₃Al甚至可还原到Ti²⁺。金属烷基物的络合能力对催化剂活性也有影响, 例如ZnEt₂的还原能力强, 但络合能力差, 不是好的辅催化剂。AlEt₃是好的辅催化剂, 但对已失去络合能力的NaAlEt₄, 及AlEt₃吡啶络合物就再不起辅催化作用。Ca的电负性小(1.0), 但离子半径太大(0.99), 故CaR₂的活性小。而B的离子半径很小(0.23), 络合能力很强, 但电负性太大(2.0), 故BR₃也不能作辅催化剂。金属-碳键的极性也起重要作用。例如Al—N、Al—H、Be—N和Be—H键的极性, 分别与Al—C、Be—C键的极性很接近, 极性都较大, 都有辅催作用。

最近国外对改性烷基铝的研究很重视, 已报导含氧、氟等杂原子改性烷基铝作丙烯聚合的辅催化剂, 可在较高温度下使用, 既提高反应速度, 又不影响产品的等规度。

3. 添加剂

为了改进催化剂性能, 在齐-纳催化剂尤其是定向聚合催化剂中往往加入各种辅助组分, 统称添加剂。添加剂主要有以下几种:

(1) 含氧有机化合物: 醚、酯、醇、醛、酮、羧酸等类。如正丁基醚用于丙烯本体聚合, 活性约可提高1倍, 等规度也有提高。二乙二醇二甲醚用于气相聚合, 等规度提高到98%。 α -甲基丙烯酸甲酯与TiCl₃研磨, 使活性提高30%, 等规度也稍有提高。

(2) 含磷有机化合物: 磷、次磷酸酯、磷酸酯、有机磷酸酯、有机亚磷酸酯、磷的氧化物、磷的硫化物。其中六磷胺使用最多, 用于丙烯气相聚合可使等规度提高到92.5%。三苯基磷氧化物和TiCl₃研磨与AlEt₂Cl组成催化剂用于气相聚合, 等规度可达94.5%。

(3) 含硫有机化合物: 硫醚、硫酚、硫醇、硫代亚磷酸酯, 二硫化碳等。如二丁基硫醚用于丙烯本体聚合, 催化活性可达1020克P.P./克TiCl₃·小时, 等规度98.3%。

(4) 含氮有机化合物: 脂肪族、芳香族胺类、杂环胺类、芳香族腈类、芳香族异氰酸酯、芳香族偶氮化合物, 都可提高产品的等规度。其中吡啶、三乙胺、三正丁基胺最常用。

(5) 含硅有机化合物: 四氢基硅烷、含氢硅烷、卤代硅烷、烷氧基硅烷、芳香基硅烷、硅烷醇类

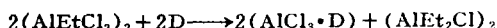
酸酯、聚硅氧烷等。例如用二甲基多硅氧烷与 TiCl_3 共研磨, 活性可提高30%。

(6) 芳烃、脂肪烃、脂环烃及其卤代衍生物。如用苯或二氯苯与 TiCl_3 共研磨, 等规度从89提高到94.5%。

(7) 金属卤化物及络合物。如 NaCl 、 NaF 、 KCl 、 CaCl_2 、 AlCl_3 、 SiCl_4 等, 可提高催化活性和等规度。

添加剂一般都是给电子化合物, 它和主催化剂或辅催化剂都能作用, 所以它们的作用与加料顺序有关。给电子试剂吸附于 TiCl_3 表面时对聚合过程影响较大, 而与烷基铝作用生成络合物一般只降低烷基铝的有效浓度, 因而降低活性, 但定向度不变⁽¹⁹⁾。Boor⁽²⁰⁾用不同基团的胺类调节 $\text{TiCl}_3\text{-ZnEt}_2$, 使丙烯聚合, 发现当 $[\text{胺}]/[\text{TiCl}_3]$ 小于0.1时, 活性明显下降, 等规度大大增加, 胺加入量增加时, 活性增加, 等规度也稍增。由于胺不易与 ZnEt_2 络合, 这里添加剂的影响只能用 TiCl_3 -胺的互相作用来解释。Boor认为催化剂固相表面有不同的活性中心, 胺首先与非定向中心作用使之失去活性, 故在添加量很小时, 活性降低而定向性增加。在添加剂较大时, 活性的提高, 可能是吸附在相邻中心上的电子给予体对定向中心有活化作用。

• 添加剂的作用在 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 体系上表现得更为显著。该体系对丙烯聚合活性很差, 因为 AlEt_2Cl 本身是一种催化剂毒物, 它牢固吸附在活性中心上。但当加入吡啶、六膦胺等添加剂以后, 活性和定向性都大大提高。Zambelli⁽²¹⁾的实验表明, 在上述体系中 AlEt_2Cl 可与给电子试剂D按下式反应, 生成一个有活性的烷基铝。



因此所得体系的性质和聚合产物与用 $\alpha\text{-TiCl}_3 + \text{AlEt}_2\text{Cl}$ 没有区别。

4. 常规齐-纳催化剂的物理状态

常规齐-纳催化剂是由过渡金属化合物与金属有机化合物混合而成。根据混合后的相状态, 可分为均相体系和异相体系。

均相体系是由过渡金属化合物与有机金属化合物形成的含有亲液基团的二元络合物, 它可溶解在某些溶剂中形成有催化活性的溶液(见表7)。

这些可溶性催化剂能促进无定形的无规聚合物和共聚物的生产。而且, 由于均相体系动力学研究方便, 且在某些情形下有催化活性的化合物本身可以被分离和鉴定, 便于了解活性中心本质, 所以在学术上

表 7 某些可溶性Ziegler型催化剂

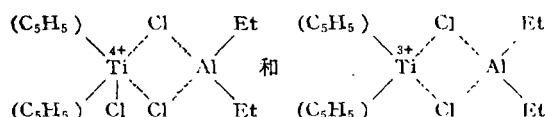
金属有机化合物	过渡金属化合物
$i\text{-BuAlCl}_2 + i\text{-Bu}_2\text{Alacac}$	TiCl_4
$i\text{-Bu}_2\text{Al}(\text{O}i\text{-Bu}) + i\text{-BuAlCl}_2$	TiCl_4
$(\text{AlR}_3 + \text{AlCl}_3), (\text{SnBu}_4 + \text{AlCl}_3)$	TiCl_4
$(\text{AlR}_3 + \text{AlCl}_3), (\text{AlR}_2\text{Cl} + \text{AlRCl}_2)$	$\text{VCl}_4, \text{VOCl}_3$
$\text{SnPh}_4 + \text{AlBr}_3 + \text{O}_2$	$\text{VCl}_3, \text{VCl}_4, \text{VOCl}_3$
$\text{AlEt}_3, \text{AlEt}_2\text{Cl}$	$(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$
AlEt_3	$\text{Ti}(\text{OR})_4$
AlEt_2Cl	$\text{Vacac}_3, \text{VO}(\text{OR})_3$
$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	$\text{Cracac}_3, \text{Zracac}_3$
$\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$	VCl_4 苯甲醚

acac = 乙酰丙酮基, C_5H_5 = 环戊二烯基。

有重要意义。但是, 只有在聚合物由溶液中沉淀出来之前, 这些体系才是真正均相的。

表7所列某些催化剂, 例如 $\text{Ti}(\text{OR})_4\text{-AlEt}_3$, 对乙烯聚合有活性, 但对丙烯则完全无活性。某些体系在室温以上, 可以生产较高级烯烃的无定形聚合物, 但可溶性的钒络合物在-78℃可以得到主要是间规的聚丙烯⁽²²⁾, 这是第一个在无固体表面存在下单烯定向聚合的例子。

由环戊二烯基二氯化钛制备的催化剂, X-射线试验证明具有如下结构⁽²³⁾:



这种催化剂活性差, 但微量氧可使其活化。

异相催化剂体系有两类, 一类是由可溶性过渡金属化合物和金属有机化合物在烃类溶剂中混合而得, 混合后立即有沉淀析出。另一类是由结晶的 TiCl_3 与烷基铝结合而成。异相体系在聚合前就有固体存在。它用来生产高结晶度, 高定向度的聚合物, 在实际生产中更为重要。那么, 这些组分混合之后它们之间发生了什么变化呢? 催化活性中心是什么, 它是怎样形成的呢? 以下简单介绍。

5. 常规齐-纳催化剂的生成机理

(1) $\text{TiCl}_4 + \text{R}_3\text{Al}$ 体系

TiCl_4 和烷基铝反应的特征是释出含饱和烃及不饱和烃的气体产物, 并生成棕色到黑色的沉淀, 后者主要是低价氯化钛。此外, 有时发现少量由释出的烯烃生成的低分子量聚合物。

钛的还原度取决于所用的烷基铝类型和所使用的 Al/Ti 比。若用 R_2AlCl 作还原剂, 在大多数反应条件下, 还原不超过 Ti^{3+} , 不同作者得到的结果很一致。当用更强的还原剂如 $AlEt_3$, 则报导的数据有点不同, 当 Al/Ti 高时, 甚至在温和的条件下, 钛可被还原到 Ti^{2+} 以下。但不同的作者在相同的条件得到的结果, 基本上还是一致的(见图 2)。

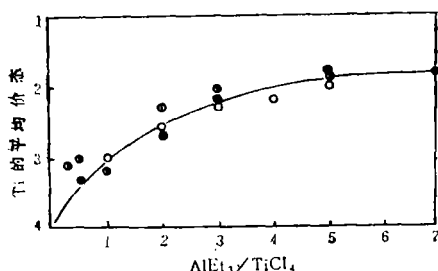
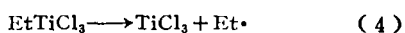
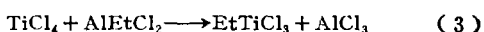
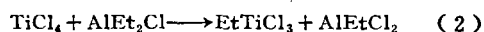
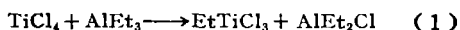


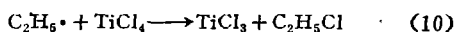
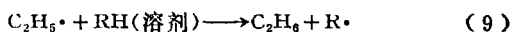
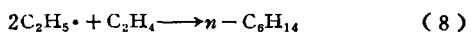
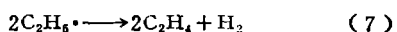
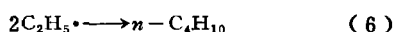
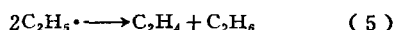
图 2 Ti 的平均价态与 Al/Ti 比的关系, 在 25℃ 反应 30 分钟后

- Cooper 的数据 (J. Chem. Soc., 795, 1959)
- Malatasta 的数据 (Can. J. Chem., 37 1176, 1959)
- Kern 的数据 (J. Polym. Sci., 44 272, 1960)

还原反应很复杂。有一种自由基机理认为, $TiCl_4$ 和 $AlEt_3$ 之间先进行烷基-氯交换, 生成不稳定的有机钛化合物, 后者再分解为 $TiCl_3$ 和烷基自由基, 反应如下:



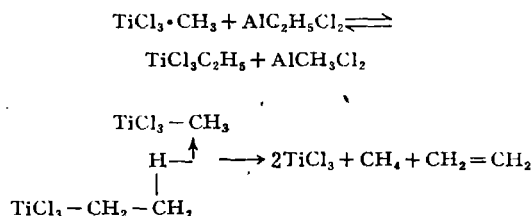
然后, 烷基自由基将按以下诸式得到不同的气体产物:



不同的作者^[24-26]曾成功地应用式(1)~(10)定量地解释了钛化合物的还原和气体产物的形成。

但是, 另一些作者的实验数据指出: 有机钛化合物的分解可以不经自由基机理。例如 CH_3TiCl_3 在 CCl_4 中分解^[27]。因为 CCl_4 与自由基有高度的反应能力, 但分解产物主要是甲烷, 而 CH_3Cl 只占 1%, 因此 CCl_4 中分解反应主要不是通过自由基机理。

$(C_6H_5)_2TiCl_2$ ^[28] 的分解也不生成自由基。deVries^[29] 的实验表明, CD_3TiCl_3 在庚烷中分解时只产生 CD_4 , 而 CH_3TiCl_3 在 C_6D_{12} 中分解时只生成 CH_4 , 这证明分解反应不是自由基型, 而是双分子的。他用过剩的 $TiCl_3\cdot CH_3$ 和 $AlEtCl_2$ 反应证明这个论点。实验发现, 每一克分子 $AlEtCl_2$ 生成 2 克分子 $TiCl_3$, 逸出的气体主要是甲烷而没有乙烷, 因此他认为有机钛化合物的分解是双分子反应, 即:



Trkač^[30]利用红外吸收光谱(I·R)、电子顺磁共振(ESR)及反应产物的物料平衡, 研究了 $TiCl_4$ + $Al(i-Bu)_3$ 的反应机理。Вермель^[31]等人利用色谱分析、量热法、ESR 及核磁共振(NMR)等技术研究了 $TiCl_4$ + $AlEt_2Cl$ (或 $AlEtCl_2$) 的互相作用。Толстопятов^[32]测定了 $TiCl_4$ + $Al(i-Bu)_3$ 的反应动力学, 研究了 $TiCl_3$ 和 $TiCl_2$ 生成的机理, 并借助计算机计算了 $TiCl_4$ 还原个别反应阶段的动力学参数。由此可见人们对这个问题已经进行了多么广泛而深入的研究。但是由于反应复杂, 以致迄今为止尚未完全弄清其机理。不过, 有几个基本步骤是一致公认的, 当 $TiCl_4$ 与 R_3Al (或 R_2AlCl) 反应时, 首先生成 $TiCl_4\cdot AlEt_nCl_{3-n}$ 络合物, 经过内部配位基的快速交换, 生成不稳定的钛有机化合物, 后者再分解为低价的结晶氯化钛, 吸附或络合了烷基铝的低价氯化钛成为催化活性中心。

(2) $TiCl_3$ + R_3Al 体系

对这个体系的研究较少。Rodriguez^[23]等人对 $TiCl_3$ + $Al(CH_3)_3$, $Al(CH_3)_2Cl$, $Al(C_2H_5)_3$ 以及一些含烷基铝体系做了一系列研究, 反应在无溶液存在下进行, 仔细分析了产物, 并用 I·R 作了鉴定。主要结果如下:

a. 连结在 $TiCl_3$ 表面上的 Cl 与 AlR_3 的 R 基进行快速交换。

b. 钛烷基物或者分解, 或者再加上一个 AlR_3 分子得到通式为 $Ti_2Cl_5AlR_4$ 的表面化合物。

c. 这个产物是不稳定的, 它分解为烷烃和不挥发的产物。 $Ti-C$ 键的分解, 当用 $AlEt_3$ 时比用 $Al(CH_3)_3$,

更快。这是由于 $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ 键有 β -氢的缘故。

d. $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ 键的分解导致生成表面的 Cl 空位, 由于这种空位引起的 Ti 的可接近性。是获得活性聚合中心的必要条件。

e. 比较丙烯气相聚合前后这种催化剂的电子显微照片, 结果表明: 活性中心是处于晶体的侧面或在表面的缺陷上, 聚合物沿着侧面成螺旋式分布。

Rodriguez 根据以上结果提出了带有两个 Cl 空位的活性中心模型及聚合物增长机理。

由上述常规齐-纳催化剂的讨论看出, 只有异相的含有结晶的 $\text{TiCl}_3-\text{AlR}_3$ 才能促进高结晶度及定向度聚合物的生成, 而催化作用只是在催化剂的表面上进行。晶体 TiCl_3 表面暴露的 Ti 原子, 一般只占其总数的千分之几, 绝大部份 Ti 原子包藏在晶体内部。所以常规齐-纳催化剂体系以钛计的效率高, 这是它的严重缺点。如何使活性组分高度分散, 使每一个钛原子都发挥作用, 这是开发高效催化剂首先想到的问题。

二、烯烃的催化聚合及高效催化剂的开发和应用

1. 乙烯的聚合

乙烯经过聚合生成聚乙烯。聚乙烯按其密度可分为两种: 密度为 0.94—0.97 的称高密度聚乙烯; 密度为 0.91—0.935 的称为低密度聚乙烯。不同密度有不同的性质和用途。聚合方法按聚合的操作压力可分为三种, 即高压法 (1000—3000 atm), 中压法 (20—几百个 atm) 和低压法 (20 atm 以下)。通常, 高压法生产的聚乙烯是低密度, 中、低压法生产的是高密度。高压法是由自由基引发, 中压法采用氧化物为催化剂, 例如 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (菲利浦型) 和 $\text{MoO}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}$ (或 CaH_2) (美孚型)。低压法则使用齐格勒型以及近年来开发的高效催化剂。聚乙烯的生产方法, 按照聚合反应的实施方法, 可分为三类, 即溶液聚合、淤浆聚合和气相聚合。前两者都是在惰性烃类溶剂中进行, 单体乙烯溶解于溶剂中。不同的是溶液聚合所得聚乙烯也溶于溶剂中 (聚合温度较高), 而淤浆聚合所得聚乙烯则不溶而呈悬浮泥浆状 (聚合温度较低)。气相聚合不用溶剂, 在低压或中压条件下, 在沸腾床粉状载体催化剂的作用下, 乙烯在气相中聚合。

常规齐格勒型催化剂在聚合物制造的历史上, 曾起过革命性的作用。但在生产实践中有严重缺点。

为了改进常规齐格勒催化剂的性能, 各国进行了大量的研究工作。比利时 Solvay 公司在六十年代末首先宣布了高效催化剂及新的聚合工艺, 并很快实现了工业化。高效催化剂的效率比常规催化剂提高了几百倍, 因此新的聚合工艺可以省去后处理工序, 从而简化流程, 降低成本, 提高产品质量。新工艺显示如此高的技术经济优越性, 所以各国投入很大的力量来研究, 发展非常迅速, 仅几年内, 就有十多种新工艺实现了工业化 (见表 8)。目前传统的齐格勒法、菲利浦法及美孚法已基本上被淘汰, 不脱灰的高效催化剂新工艺已占现行生产工艺的主导地位。

目前, 对高效催化剂有三个要求:

(1) 效率高, 可以省去聚合物后处理工序, 效率在 20 万倍以上即可达到这个要求。

(2) 对某些调节剂敏感或具有多功能作用, 可以灵活调节聚合物的分子量、分子量分布和侧链分支等性能。

(3) 有一定的结构形态和粒度, 可以提高聚合物的堆比重、颗粒均匀度, 因而提高设备的生产能力, 省去造粒工序, 降低能量消耗。据称, 造粒工序消耗的能量在整个生产中占 30% 左右。

关于高效催化剂的研究, 已有大量的专利报导和评论^[34-36]。表 8 列举了国外聚乙烯新工艺各种生产方法的催化剂类型。

从催化剂作用机理的研究来看, 齐-纳催化剂既是一种配位络合型催化剂, 那么, 就可能通过中心离子周围微环境 (配位体及邻近配位基团的性质和数目) 的变化来调变催化剂的性能。国外高效催化剂的研究主要集中在以下三个方面:

(1) 选制超高活性的载体;

(2) 选制多配位基的主催化剂;

(3) 选制具有较高活性的特殊有机铝化合物。

从表 8 可以看出, 目前使用的高效催化剂的形态主要有两种, 一种是负载型催化剂, 把过渡金属原子分散在具有大比表面的粉状固体物 (即载体) 上。一种是可溶性催化剂, 使用有机镁化合物 (如 MgR_2) 与齐格勒型催化剂作用, 使之完全溶解于溶剂中成分子性分散。这两种情况不仅使活性组分高度分散, 而且通过与载体或有机镁化合物的化学结合, 也使活性组分比较稳定。多数高效催化剂是负载型的。常规的非利浦型或美孚型催化剂也属负载型, 不过活性较差罢了。但是近年来非利浦型催化剂有了很大的改进^[37]。制备负载型钛系催化剂时须注意下列问题:

表 8 聚乙烯新工艺各生产方法的高效催化剂类型

工艺类别	生产方法名称	催 化 剂 类 型	催化剂效率 (克聚乙烯/ 克过渡金属)
淤浆聚合	索尔维	$\text{TiX}_n\text{-MgO}$ (或其他镁块) -AlR_3	~600,000
	蒙 埃	$\text{TiX}_n\text{-MgCl}_2$ (或其他镁块) -AlR_3	150,000—300,000
	三井石化	$\text{TiX}_n\text{-MgCO}_3$ (或其他镁块) -ROH-AlR_3	50,000—600,000
	赫希斯特	$\text{TiX}_n[\text{或Ti(OR)}_4]\text{-Mg(OR)}_2\text{-AlR}_3$	20,000—680,000
	旭化成	$\text{TiX}_n\text{-特种有机铝-有机硅}$	
	瓦科尔	$\text{TiX}_n\text{-有机硅-AlCl}_3\text{-载体}$	
	· 菲利浦 (新淤浆)	$\text{CrO}_3\text{-SiO}_2\text{-第三组份 (例如AlR}_3\text{)}$	~500,000
溶液聚合 气相聚合	三菱化成 (新淤浆)	$\text{CrO}_3\text{-有机硅、铝-Al}_2\text{O}_3\text{(或SiO}_2\text{)}$	100,000—500,000
	斯塔米卡邦 联合碳化物	$\text{TiX}_n\text{-有机镁-AlR}_3$ 有机铬-SiO ₂ (或分子筛) -AlR_3	50,000—125,000 ~600,000

(1) 载体的选择^[30]: 高活性载体的选制是高效催化剂研究的焦点。被选用的载体, 大体有以下几类:

金属氧化物: 如 MgO , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 等。

金属的氢氧化物: 如 Mg(OH)_2 , Fe(OH)_3 , $\text{MgO}[\text{Mg(OH)}_2]_x \cdot (\text{H}_2\text{O})_y$ 等。

金属的羟基氯化物: 如 M(OH)Cl , M 为 Mg 、 Ca 、 Zn 、 Cd 、 Mn 、 Ni 、 Fe 等。

金属的卤化物: 如 MgCl_2 , MgBr_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2 , FeCl_3 , CoCl_3 , $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{Mg(OH)}_2$ 等。

金属的其他无机盐: 如 MgCO_3 , $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , MgSO_4 , CaSO_4 等。

金属的有机酸盐: 如 $\text{Mg(CH}_3\text{COO)}_2$,
 $\text{Mg(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2$

金属的有机化合物: 如 $\text{Mg(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2$,
 $\text{Mg(C}_6\text{H}_5\text{O)}_2$ 等。

聚合物: 如低压聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚酰胺等。

比较以上各类载体的性能时, 发现如下规律:

a. 金属的价态以二价较好;
b. 各种金属化合物中, 以镁的化合物最好;
c. 各种镁的无机化合物中, 以 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{Mg(OH)Cl}$ 最好。其中 MgCl_2 原料便宜易得, 活性高, 因此应用较多。惟其中含氯量较大, 当所制得的催化剂效率不太高时, 所得聚乙烯含有轻微酸性;

d. 使用含镁的有机化合物有一定的优越性, 如 $\text{Mg(C}_2\text{H}_5\text{O)}_2$ 因不含氯, 所得聚合物没有腐蚀性, 但效率较低且须另外合成;

e. 用聚乙烯作载体, 聚合产品的灰分可以大大

降低。但其催化效率较低, 单独使用效果并不理想。

载体在使用前, 一般须经过预处理, 例如干燥, 灼烧分解, 或经化学试剂处理。目的在于提高比表面、或改变载体的表面化学性质 (如控制表面羟基含量) 和晶体结构 (例如 MgCl_2 用醇处理变为含结晶醇的 MgCl_2 , 或者转化为溶剂化物)。

(2) 主催化剂的选择: 钛的化合物主要还是采用 TiCl_4 , 但也有采用如下一些化合物: 如 TiBr_4 , TiOCl_2 , TiCl_3 , 3TiCl_3 , AlCl_3 , Na_2TiCl_6 , K_2TiCl_6 , K_2TiBr_6 , Na_2TiCl_4 等。值得注意的是含有机基团的钛化合物, 近年来屡见报导, 例如 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})\text{TiCl}_3$, $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{TiCl}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{TiCl}_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NTi}_2\text{Cl}_9$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NTiCl}_3$, $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{CH}_2)_4\text{O}_2$ 等。其催化活性一般较高。例如意大利蒙埃公司有一专利宣称, 用 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{TiCl}_3$ 为主催化剂, 用研磨法固定在 MgCl_2 上, 以 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为辅催化剂, 其催化效率高达 653 万克聚乙烯/克钛。

(3) 辅催化剂的选择: 高效催化剂的辅催化剂一般多用三烷基铝, 如 $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 AlEt_3 , 此外, 也使用具有多种取代基的烷基铝, 如 EtAl(OEt)Cl 、 $\text{Et}_3\text{Al}_2(\text{OEt})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Et}_2\text{Al(CN)}$ 、 Et_2AlF 、 $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ 等。

(4) 添加第三组分, 为了改善催化剂的性能, 高效催化剂的实际组成往往加入第三组分, 例如 SiCl_4 、 SnCl_4 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 AlCl_3 等较为常用。

(5) 负载型催化剂的制备方法, 大体上有三种:

a. 机械研磨法: 在氮气保护下, 将一定比例的载体, 主催化剂和第三组分置于振动磨或回转式球磨机

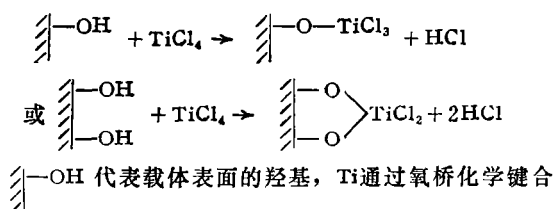
中进行研磨, 研磨时间为数小时至数十小时, 研磨时不用溶剂, 研磨后也不需洗涤即可使用。研磨法所用的载体, 只有那些具有层状晶体结构的金属卤化物或羟基卤化物, 例如 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 MnCl_2 等效果最好。

b. 浸渍法, 在氮气存在下, 将载体悬浮在过量的 TiCl_4 中, 并在 TiCl_4 的沸腾温度下 (135°C) 搅拌回流一小时左右, 反应后过滤, 用烃类溶剂将未结合的 TiCl_4 全部洗去。浸渍法所用的载体一般都是具有表面羟基的金属氧化物、羟基氧化物、羟基氯化物, 碳酸盐等。浸渍法严格说是一种反应法, 因为浸渍过程实质上发生了表面羟基与 TiCl_4 的化学反应。

c. 化学反应法: 化学反应法是经过化学反应使载体和主催化剂进行化学键合。例如日本三井石油化学公司发明的一种高效催化剂的制法是: MgCl_2 先与电子给予体 (例如醇类等) 反应生成 $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{ROH}$, 后者再与 AlEt_2Cl 或 SiCl_4 反应, 最后再与 TiCl_4 反应。通过反应使 TiCl_4 结合在载体上。未反应的 TiCl_4 及其他可溶性的反应物和生成物用烃类溶剂洗去。这种反应法制备的催化剂活性比前面两种都高。

(6) 负载型高效催化剂的形成机理: 关于负载型高效催化剂的形成机理的研究, 很少报导。最近有人用 X-光衍射研究了研磨法负载机理^[39], 认为研磨的作用是靠研磨碾切力使层状结构的 MgCl_2 晶粒沿层间劈裂, 造成高比表面, TiCl_4 吸附在 MgCl_2 微晶粒表面达到单分子层分散。而且基本上每个 Ti 原子都起活性中心作用, 这就是催化剂高效的原因。Wilchinsky 用 X-光衍射研究也曾得出类似的结论^[40]。

带有表面羟基的载体与 TiCl_4 可发生如下反应:



—OH 代表载体表面的羟基, Ti 通过氧桥化学键合在载体上。 TiCl_4 与 $\text{SiO}_4^{(41)}$ 或 $\text{MgO}^{(42)}$ 反应后的红外光谱都证明了有上述两种结构存在。

我们曾探讨了一种反应法 $\text{MgCl}_2\text{—C}_4\text{H}_9\text{OH—SiCl}_4\text{—TiCl}_4$ 体系高效催化剂的生成机理^[43], 应用红外光谱测定了催化剂制备各阶段的反应产物, 得出结果表明, 制备过程发生了一系列复杂的物理和化学的变化: MgCl_2 经过溶剂化-再结晶的过程, 生成高比表面的颗粒较均匀的微晶。活性组分钛在反应过程中高度

分散地结合在 MgCl_2 上, 并且带上 $\text{—C}_4\text{H}_9\text{O}$ 配位基。高效的原因, 不仅由于钛的高度分散, 而且主要是由于配位体场效应对钛-碳键的活化作用。

2. 丙烯的聚合

1954 年 Natta 发现, 在一般的条件下, 用 $\text{TiCl}_4 + \text{AlR}_3$ 催化剂体系进行丙烯聚合反应, 能制得按溶解度不同可分为三个部份的聚合物: 可溶于乙醚的部份; 可溶于戊烷、己烷、庚烷等脂肪烃的部份, 熔点为 $110\text{—}160^\circ\text{C}$; 不溶于沸腾的正庚烷的部份, 其熔点为 $165\text{—}170^\circ\text{C}$ 以上。X 射线结构分析表明, 前一部份是无定形, 后一部份的结晶性高, 而中间部份的结晶性不好。同年又发现, 若用紫色 TiCl_3 为基础的催化体系, 则可制得基本上是结晶的聚合物。由此, 提出了所谓立体定向聚合和聚合物链的立体规整性的概念。认为聚丙烯有三种不同的立体化学构型, 即等规的或称全同立构的 (Isotactic), 间规的或称间同立构的 (Syndio-tactic) 和无规的 (atactic)。假定把聚丙烯主链延伸在平面上成为锯齿状的模型, 则有如图 3 所示的排列。

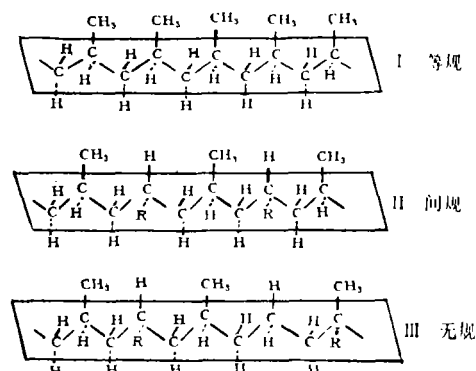


图 3 聚丙烯立体化学结构模型

其他 α -烯烃的聚合物也有相同的立体规整性。等规聚合物 (I) 的情况是所有 CH_3 基 (在其他 α -烃为 R 基) 在平面之上或之下, 各单体都沿着分子链有相同立体位置的不对称中心, *add* 或 *LLL* 的型式。这种是有规则性的结构, 结晶度高。间规聚合物 (II) 的情况是 CH_3 基交替在平面的上下出现, 是由 *aLaL* 交替组成的, 具有相反的立体位置的不对称中心。这种情况也是有规则性的结构, 容易结晶。无规聚合物 (III) 是无序排列, 所以结晶度低。聚丙烯等规度的简单测定方法, 是用沸腾正庚烷进行萃取, 其中不溶部份的重量百分率, 即为等规度表示 (%)。其他测定方法尚有核磁共振吸收 (NMR) 和红外吸收光谱等。

表 9 聚丙烯催化剂研制进展情况

年 代	催 化 剂	效率 (克聚丙烯/克钛)	等 规 度 (%)	创 始 者
1957	紫色 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$	$>3,000$	>90	蒙埃公司
1969	负载型 $\text{TiCl}_3\cdot\frac{1}{3}\text{AlCl}_3\text{-AlEt}_3$	$20,000$	85—87	BASF公司
1974	$\text{TiCl}_3\text{-异戊醚-TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$	$70,000$	95—96	索尔维公司
1976	$\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_4\text{-苯甲酸乙酯-AlEt}_3$	$300,000$	93—97	三井石化-蒙埃公司

间规聚丙烯是在 -78°C ，用可溶性的钪化合物和 AlEt_2Cl 一起使丙烯聚合而得，例如 $\text{VCl}_4\cdot\text{苯甲醚}$ 、 Vacac_3 、 $\text{VO}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{VO}(\text{OEt})_2\text{Cl}$ 及 $\text{VO}(\text{OEt})\text{Cl}_2$ 等。 AlEt_2Cl 还可用 AlEt_2F 或其他 AlR_2Cl ($\text{R}=\text{甲基、基丙、丁基、异戊基及苯基等}$) 代替。当聚合温度从 -78°C 提高到 -40°C 时，催化剂的间规构型能力有所降低。Natta^[44] 等人的实验表明，当用 AlR_2Cl 时，定向度有如下顺序：

$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} < \text{Al}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl} < \text{Al}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ 这个顺序表明甲基-甲基的相互作用是间规定向的根源。间规聚合催化剂的另一特点，是可溶性催化剂体系，这是颇有兴趣的。与此相反，等规聚合催化剂是以晶相的存在为不可缺少的条件。迄今为止，尚未发现对丙烯等规聚合有活性的均相催化体系。因为等规聚合实际意义比较大，所以下面只介绍和它有关的催化问题。

国外聚丙烯现有生产方法有三种：溶剂聚合法，无溶剂聚合法（或简称本体聚合法）和气相聚合法。采用溶剂聚合法居多。本体聚合法是丙烯在丙烯-丙烷的液体混合物中进行，不用其他溶剂。如果把丙烯-丙烷的液体混合物当作一种低沸点溶剂，那么本体聚合也是溶剂聚合。常规的聚丙烯生产工艺，除需要繁杂的后处理工序以脱除催化剂残渣外，还需脱除无规物。为了解决上述问题，各国一直努力改进催化剂体系，研制高效催化剂，最近已有重大进展（见表 9）。一般认为，得率达到 20 万克聚丙烯/克钛以上，可不脱除催化剂残渣，等规度达到 96% 以上可不脱除无规物。因此，和高密度聚乙烯相比，对聚丙烯高效催化剂的要求更高，不但要求有足够高的活性，而且还要求足够高的立体定向性。而这两个因素往往是对立的，很难同时兼得。所以聚丙烯高效催化剂的进展比较慢。兹将聚丙烯催化剂的改进和发展，以及有关基础研究情况简介如下：

(1) 聚丙烯催化剂的改进和发展^[8,45]

①主催化剂的改进前面已经谈到，丙烯立体定向聚合的齐-纳催化剂，主催化剂是层状晶体的 TiCl_3 ， TiCl_3 一般由 TiCl_4 用铝还原制得。改进的方法，有的是在还原过程中加络合剂及其他物质，例如 SiCl_4 ， CCl_4 ，三烷基或三芳基磷等。有的研磨活化采用干磨，或研磨活化时加入其它辅助组份，研磨活化后的 TiCl_3 用溶剂洗涤。最近国外采用烷基铝还原法制备 TiCl_3 的专利数目显著增多。还原剂可用一种，两种及两种以上烷基铝，在 $-10\sim 80^\circ\text{C}$ 或 $80\sim 200^\circ\text{C}$ 条件下还原。该法的特点是生成的 TiCl_3 颗粒度较大，分布均匀，不需造粒，但聚合活性、产品等规度均比铝还原再经粉碎活化的 TiCl_3 差。以后采用热处理，添加辅助组分，洗涤等方法可以提高活性和等规度。在铝还原法或烷基铝还原法中，络合剂和溶剂洗涤的作用，是将还原时在 TiCl_3 表面上形成的可溶性物质（据认为它引起无规物的生成）洗去，或者使生成的金属卤化物（例如 AlCl_3 ）与络合剂形成络合物并溶于络合剂中，在洗涤过程中洗去。

②辅催化剂的改进 聚丙烯辅催化剂一般采用 AlEt_2Cl 或 AlEt_3 。最近研究用烷基铝和含氧、氟等杂原子来改性烷基铝。改性烷基铝种类有：(a) RAIXY 型，为含 X 和 Y 取代基及其互相结合的化合物，如 $\text{EtAl}(\text{EtO})\text{Cl}$ 、 $\text{EtAl}(\text{EtO})_2$ 等；(b) $\text{RXAlZMR}'\text{Y}$ 型，为烷基铝和烷基金属用取代基 Z 使其连结起来的化合物，如 $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{Et}_2\text{Al})_2\text{O}$ ，前者与 TiCl_3 组成的催化剂再加入第三组分，产品等规度可提高到 92—98%，但活性仍不太高。后者与 TiCl_3 组成的催化剂，活性可达 10,000 克聚丙烯/克 TiCl_3 ，但产品等规度较低，仅 70% 左右。含氧、氟等杂原子改性烷基铝的特点是在高温下仍具有活性，可以提高反应速度，又不影响产品的等规度。

③添加剂的使用 添加剂与主催化剂和烷基铝一起

组成三组份及多组分催化剂。可被选用的添加剂种类及其作用,在第一节里已经述及。添加剂一般是 Lewis 碱,它既可以和主催化剂作用,也可以和催辅剂作用。 TiCl_3 和添加剂一起研磨以改善催化剂性能的专利报导很多。一般认为, Lewis 碱能与 TiCl_3 形成络合物,或影响 TiCl_3 的溶解度,因而能提高产品的等规度和催化剂的活性。添加剂对辅催剂作用效果也很明显,例如 AlEt_3 活性高,定向性低,但加入添加剂可提高其定向能力。 AlEt_2Cl 定向度较高,活性较低,但添加剂可使其活性提高。

上述主催化剂、辅催剂的改进及添加剂的使用,都一定程度地提高催化剂的活性和定向性,但尚未达到不脱催化剂残渣、不脱无规物、不造粒的阶段。高效催化剂的出现,正在使聚丙烯的生产技术蕴藏着再一次的重大突破。

④ 高效催化剂的研究进展和应用 聚丙烯高效催化剂目前有两类,一类是络合型,另一类是负载型。

(a) 络合型: Solvay 公司于 1973 年开发了一种高效催化剂,其制法是用 AlEt_2Cl 还原 TiCl_4 , 得到的还原固体物与异戊醚络合,最后再用 TiCl_4 处理得到紫色的 TiCl_3 络合催化剂,有人因此称此催化剂为络合型催化剂。此催化剂具有高比表面, $75\text{--}200\text{ 米}^2/\text{克}$ (一般只有 $4\text{--}5\text{ 米}^2/\text{克}$), 高孔体积, 孔隙度为 $0.15\text{--}0.20\text{ 厘米}^3/\text{克}$, 高表观密度, $0.6\text{--}0.9\text{ 克}/\text{厘米}^3$ 以及粒径分布窄, 为 $20\text{--}40\mu$ 的海绵状多孔型球状结构, 催化效率高, 为 $2\text{ 万克聚丙烯}/\text{克 TiCl}_3$, 据称, 可省去脱催化剂残渣工序。立体定向性高, 聚合物全等规度为 $95\text{--}96\%$ 。聚合物流动性好, 表面密度大 ($0.45\text{--}0.55\text{ 克}/\text{厘米}^3$), 因此粉料可以直接加工成型。此法已于 1977 年投产, 成为第一个实现工业化的高效聚丙烯催化剂。从这种催化剂制备过程看来, 可能是先将 TiCl_4 还原成高活性的 $\beta\text{-TiCl}_3$, 其次是用络合剂除去生成无规物的 AlCl_3 副产物, 最后再用 TiCl_4 处理以调整 TiCl_3 的晶型, 使成为高活性、高定向性的层状结构的催化剂。

(b) 负载型: 低压聚乙烯高效催化剂首创者 Solvay 公司也是聚丙烯负载型催化剂研究的先驱。早期直接沿用聚乙烯负载型催化剂, 活性曾达到 $18,600\text{ 克聚丙烯}/\text{克钛}$, 但产品等规度很低, 仅 $30\text{--}50\%$ 。以后虽不断改进, 但没有取得象在聚乙烯负载型催化剂或聚丙烯络合型催化剂那样好的成绩。在这方面, 三井石化-蒙埃公司取得的成绩最为显著。日本三井石化公司与意大利蒙埃公司各自开发了一些特

殊载体的催化剂。他们协作开发的高效催化剂是以 MgCl_2 为载体, TiCl_4 为主催化剂, 同醇, 酯 (以苯甲酸乙酯最好), 烷基铝等 (有时用 SiCl_4) 用研磨法或化学反应法制得。活性可达 $30\text{ 万克聚丙烯}/\text{克钛}$ 以上, 等规度达 $93\text{--}97\%$, 工艺中可不脱灰, 已于 1977 年实现了工业化。其他已实现工业化的高效负载型聚丙烯催化剂还有 $\text{TiCl}_3 \cdot 1/3 \text{ AlCl}_3$ -三正丁基磷-载体 (CaCl_2 、 SiO_2 、均聚丙烯等)- AlEt_2Cl 体系 (BASF-公司), $\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_4\text{-AlCl}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5$ 络合物-倍半烷基铝- $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 体系 (三井东压公司) 等。关于负载型催化剂载体的选择与处理, 催化剂的制备方法, 原则上与负载型高效聚乙烯催化剂相同。

⑥ 有关负载型聚丙烯催化剂的基础研究报导不多。最有意义的是 Soga 等人的工作⁽⁴⁶⁾。他们研究了不同载体对丙烯聚合速度和定向性的影响。把 TiCl_4 负载于各种金属的羟基氯化物和氢氧化物上, 以 AlEt_3 为辅催剂进行丙烯聚合, 发现如下重要现象:

(a) 载体使活性中心大大稳定。(b) 金属的活性顺序如下: $\text{Mg} \gg \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Al} > \text{Ni} > \text{Mn} > \text{Cd} = \text{Sr} > \text{Si} > \text{Cu}$ 。(c) 作为载体的金属离子半径与立体定向度存在着明显的峰关系, 如图 4 所示, 最大值接近 0.7 \AA 。离子半径与 Ti^{4+} 半径 (0.68 \AA) 越接近, 等规度越高。(d) 聚合物的定向度主要取决于载体 (或催化剂) 的晶体结构, 载体的结晶度越高, 聚合物的等规度也越高。由此可以得出结论, 载体中金属离子半径接近 Ti 离子半径 (0.68 \AA), 具有层状晶体结构者为最好, 例如 MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ (Mg^{2+} 离子半径为 0.66 \AA)。用 ZrPh_4 (Ph 为苯基) 代替 TiCl_4 (无助催化剂) 也可观察到同样的现象。如果把 $\text{Mg}(\text{OH})_2$

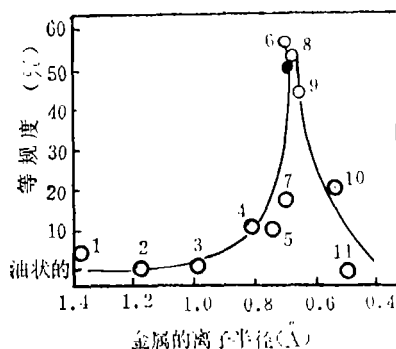


图 4 用作载体的金属离子半径对等规度的关系

1. Ba, 2. Sr, 3. Ca, 4. Mn, 5. Co, 6. Cr, 7. Ni, 8. Mg, 9. Fe, 10. Al, 11. Si, ●. Ti.

进行研磨作载体,发现随着研磨时间的增加, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结晶度下降,生成的聚合物的等规度也显著下降^[47],这个事实再次说明催化剂表面的晶体结构对于定向性的重要性。Chien^[48]使 TiPh_4 、 TiPh_3Cl 等化合物负载于 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和活性碳上,与 AlEt_2Cl 一起作为乙烯和丙烯聚合的催化剂,研究各种载体、电子给予体(乙醚、正三丁胺)等对聚合活性和定向性的影响,并测定了聚合中心数和 ESR 讯号。发现丙烯在 $\text{TiPh}_4/\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 上聚合,随着 Al/Ti 比增加,等规度明显降低,而聚合速度随 Al/Ti 的增加而增加,到 $\text{Al}/\text{Ti}=20$ 时不再增加。添加剂对高效催化剂定向性的影响和常规齐-纳体系差别不多。

负载型催化剂聚合中心数不超过所负载的活性组分的 1%。Баулин^[49]等人使 TiCl_4 负载于 MgO 及 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,在 AlEt_3 共存下进行丙烯聚合,使用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OT}$ ($\text{T}=\text{氟}$) 为聚合终止剂求得聚合中心数 (C^*st) 及链增长速率常数 (k_p),发现以 MgO 为载体和以 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体相比,二者的 C^*st 相差不大,但 k_p 则前者比后者大 20 多倍,比 $\gamma\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ 体系大 30 倍。负载型聚丙烯催化剂的活性中心结构细节及其作用机理尚未见有报导。至于常规齐-纳型催化剂的活性中心及定向聚合机理,是一个目前还有争论的也颇有趣味的问题,我们将在下一节介绍。

(上接第865页)

- [56] Chu, P., *J. Catal.*, **43**, 346(1976)
- [57] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves—Structure Chemistry and Use*, 513(1974).
- [58] Breck, D. W., and Skeels, G. W., *Acs. Symp. Ser.*, 1977, 40 (*Mol. Sieves—2, Int. Conf. 4th*) 271—80.
- [59] Jacobs, P. A., Uytterhoeven, J. B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **69**, 359(1973).
- [60] Gallezot, P., Beaumont, R., Barthomeuf, D. *J. Phys. Chem.*, **78**[15], 1550(1974).
- [61] Ambs, W. J., Flank, W. H., *J. Catal.*, **14**, 118(1969).
- [62] Ambs, W. J., Flank, W. H., *J. Catal.*, **18**, 238(1970).

- [63] Mahev, P. K., *Catalysis*, Vol. 1 (J. W. Hightower, ed.), 341(1973).
- [64] McDaniel, C. V., Maher, P. K., *Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph* 171, p 285, 1976.
- [65] Wang, K. M., Lunsford, J. H., *J. Catal.*, **24**, 262(1972).
- [66] Barrer, R. M., Klinowski, J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1**, 71[3], 690(1975).
- [67] Kuhl, G. H., *Proc. Int. Conf. Mol. Sieves*, 3rd., 227(1973).
- [68] Scherzer, J., and Bass, J. L., *J. Catal.*, **54** [3], 405(1978).
- [69] Scherzer, J., Ritter, R. E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**[3], 219(1978).